

DERWENT-ACC-NO: 1975-60926W

DERWENT-WEEK: 200394

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Porous alumina prodn. - from monocrystalline
alumina
hydrates

PATENT-ASSIGNEE: SOKUBAI KASEI KOGYO[SOKUN]

PRIORITY-DATA: 1972JP-0073254 (July 21, 1972)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
PAGES MAIN-IPC		
JP 49031597 A	March 22, 1974	N/A
000 N/A		
JP 78019000 B	June 17, 1978	N/A
000 N/A		

INT-CL (IPC): B01J021/04, C01F007/02

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 49031597A

BASIC-ABSTRACT:

Porous Al₂O₃ contg. >0.6 ml. of fine pores (dia. <600 Angstroms/g. and useful as catalyst support, adsorbent, and drying agent is produced by adjusting the pH of noncrystalline Al₂O₃ hydrate to 8-12, heating to >50 degrees C under agitation to produce pseudoboehmite (particle size >80 angstroms), drying, and firing. In an example, 798 l. water, and 1275 kg. Na aluminate soln. contg. 18% Na₂O and 22% Al₂O₃, and 15 kg. 50% gluconic acid soln. is mixed and heated to 60 degrees C, and then 1960 kg. 0.4% Al₂(SO₄)₃ soln. is added. The resulting soln. is washed with 0.2% NH₄OH and filtered to obtain white filter cake mainly consisting of pseudoboehmite. The filter cake is aged by steaming for 1 hrs. under agitation moulded by extrusion, dried 16 hrs. at 110 degrees

C, and fired 3 hrs. at 550 degrees C to obtain a porous Al₂O₃ prod. contg.

0.62 ml of fine pores (0-600 angstroms)/g. and having a compressive strength of 16 kg./mm².

TITLE-TERMS: POROUS ALUMINA PRODUCE MONOCRYSTAL ALUMINA

DERWENT-CLASS: E33 L02

CPI-CODES: E34-C01; L02-G01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A940 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801 C550

A313 N020 Q423 Q434 M720 Q508 M411 M902

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A300 A313 A940 A990 C108 C550 C730 C801 C802 C803

C804 C805 C807 M411 M720 M903 N020 Q423 Q434 Q508



特 許 願

昭和47年7月7日

特許庁長官 三 宅 幸 夫 殿

1. 発 明 の 名 称

多孔性アルミナの製造法

2. 発 明 者

福岡県北九州市若松区小糸町2-11
佐 藤 康 郎 外2名

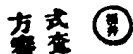
3. 特 許 出 願 人

東京都千代田区大手町2丁目6番2号
触媒化成工業株式会社
代表者 渡 辺 伊三郎



4. 代 理 人

東京都千代田区麹町4丁目5番地(〒102)
(6513) 井 原 士 月 村 外1名
電話東京(2637) 8551 ~ 3



47 073254

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

多孔性アルミナの製造法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

非晶質アルミナ水和物をpH8-12の弱アルカリ性条件下に、攪拌下、80℃以上の温度に加熱して粒子径80オングストロームより大なる凝ベーマイトを生成させ、しかる後そのアルミナ水和物を乾燥、焼成して600オングストロームより小さい細孔の容積が0.6 ml/gより大きい多孔性アルミナを製造する方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

本発明は触媒担体、吸着剤ないしは乾燥剤に好適な多孔性アルミナの製造方法に関するものであつて、さらに詳しくは、700オングストローム以上の孔径を有する細孔の全細孔容積に対して占める割合が極めて小さい多孔性アルミナの製造方法に係る。

アルミナが触媒や吸着剤に使われる場合、どの程度の細孔がどれだけの容積必要であるかは、

⑬ 日本国特許庁

公開特許公報

⑪特開昭 49-31597

⑬公開日 昭49.(1974) 3.22

⑫特願昭 47-73254

⑫出願日 昭47.(1972) 7.21

審査請求 有 (全8頁)

庁内整理番号

⑫日本分類

735/ 4/

65/2 4A

65/2 4A

7308 4A

15 F25/

130A02

130G111

130G2

その用途の如何によつて異なるが、一般に吸着分子(又は脱着分子)の拡散に充分な細孔径を有し、且つ単位重量当りの細孔容積が大きいものが好ましい。しかし、細孔という一視点からの考慮だけでは触媒ないしは吸着剤としての適性は不充分であつて、工業的には機械的強度も満足するものでなければならない。アルミナ自身は本来強度が高い物質であるが(モース硬度9)、多孔性アルミナになると、細孔の影響を大きく受けて強度は低下する。多孔性物質の強度は多くの研究者によつて報告されているが、一般に多孔性物質を構成する粒子の径が大きく細孔容積が大きいもの程その硬度は低下する。そして多孔性アルミナについては、細孔径が700オングストローム以上になると、その強度が急激に低下すると報告されており(Kinetika: Kataliz, 2, 4, 5, P-859, 1966)、事実本発明者等もそれを経験した。従つて、多孔性アルミナにとつて、細孔容積が大きいことは好ましいが、分子の拡散が充分であれば、半径700

オングストローム以上の細孔は強度の点で無い方が好ましい。

本発明は非晶質アルミナ水和物を加温攪拌することにより擬ペーマイトを特別に生成せしめ、そのアルミナ水和物から600オングストロームより小さい孔径の細孔が占める細孔容積が全細孔容積の大半を占めるような多孔性アルミナの製造方法を提供するものであつて、本発明の方法で製造される多孔性アルミナは通常少なくとも0.7ml/g以上の全細孔容積を有している。

擬ペーマイトはアルミナ水和物の一種で、X線回折によれば、結晶性ペーマイトと同じ格子常数を持つが、極めて結晶性が悪く、結晶水はモル比で1.0より大きく不足であり、他のあらゆる性質は非晶質に類似の性質を示す物質である。この形態のアルミナ水和物はアルミン酸塩アルミニウム塩の酸またはアルカリによる中和で容易に析出し、加熱脱水によつて結晶性ペーマイトと同様に遷移アルミナの一種であるガンマアルミナになり、さらに高温で焼くことに

- 3 -

而して、本発明に係る多孔性アルミナの製造法は非晶質アルミナ水和物をpH 8-12の弱アルカリ性条件下に、80℃以上に加温攪拌して粒子径80オングストローム以上の擬ペーマイトを生成させ、次いでこの擬ペーマイトを含むアルミナ水和物を乾燥焼成することを特徴とする。

以下、本発明の方法についてさらに詳しく説明すると、まず原料として使用される非晶質アルミナ水和物はアルミン酸ソーダの如きアルミン酸塩または硫酸アルミニウムの如きアルミニウム塩を常法通り中和することによつて調製することができる。この場合、中和生成物中に副生塩が共存するが、この副生塩は中和生成物から予め除去しておくこともできれば、加温攪拌工程後あるいは乾燥工程後に除去することもできる。副生塩の除去には通常の水洗法が採用でき特別な方法を必要としない。例えばイオン交換水にアンモニアを溶解させた濃度0.1-1.0のアンモニア水を洗浄水に使用して最終アルミ

- 5 -

よつてシートアルミナを経てアルファアルミナに転移する。擬ペーマイトは結晶性アルミナ水和物と異なり、その粒子は微細な水和コロイドからできているため、結晶水の脱離を伴わない110℃程度の乾燥によつても細孔構造が発現して高い表面積と成る程度の細孔容積を持つものとなる。そしてさらに高温でその結晶水を分解蒸発せしめると、細孔はより大きく広がり、結晶性アルミナ水和物から得られるアルミナよりも優れた物性を有する多孔性アルミナが得られる。

本発明者等は上記したような性質を有する擬ペーマイトを非晶質アルミナ水和物の特殊な条件下での機械的攪拌によつて生成、成長させれば、この擬ペーマイトを含有するアルミナ水和物を乾燥焼成することによつて製造される多孔性アルミナは600オングストロームより小さな細孔の容積が特に大きくなるとの知見を得たが、本発明はこの知見に基づいて完成されたものである。

- 4 -

ナのナトリウム含有量を約0.05%以下とすることができ。

一般に非晶質アルミナ水和物は例外なく本発明による処理で擬ペーマイトに転化する。しかし、パイエライト、ランドマイト、ジブサイトなどの結晶性物質は擬ペーマイトに転化しないため、これらが非晶質アルミナ水和物に混入することは望ましくない。非晶質アルミナ水和物を上述した中和法によつて調製した場合には、その条件によつても異なるが、一般にその非晶質アルミナ水和物は擬ペーマイトを含有する。しかし、この場合の擬ペーマイトはその粒子径が小さいため、中和法で得た非晶質アルミナ水和物をそのまま乾燥、焼成したのでは、本発明が目的とするような多孔性アルミナを製造することができない。因みに、この非晶質アルミナ水和物に混在する擬ペーマイトの粒子は電子顕微鏡観察によると、径が数拾オングストロームで、長さが数百ないし数千オングストロームの繊維状粒子であるが、X線回折による2θ=

- 6 -

3840°の半値幅からDebye - Scherrerの式によつて粒子径を求めれば、数拾オングストロームの値が得られる。尚、本明細書に於て表示する擬ペーマイトの粒子径は、特別な断りがない限り、総てこのX線回折によつて得られた値を示すものと約束する。

本発明の第1工程は非晶質アルミナ水和物に、まず適当なアルカリを添加して、例えばアンモニア水を添加して、非晶質アルミナ水和物スラリーのpHを8-12、好ましくは9-11の弱アルカリ性に調整するものである。次いでpH調整された非晶質アルミナ水和物スラリーは、当該非晶質アルミナ水和物から擬ペーマイトを生成させてその粒子径を80オングストローム以上に成長させるべく、あるいは非晶質アルミナ水和物中に含まれる擬ペーマイトを粒子径80オングストローム以上に成長させるべく、加温攪拌処理に付される。

攪拌時の温度は一般に50℃以上を適当とし、特に80℃以上に加温すれば、擬ペーマイトの

- 7 -

ナ水和物は粘性を有し、攪拌中に槽壁ないしは攪拌羽根に付着する傾向があるため、攪拌装置としてはトルクが大きく、攪拌効果の良いものが望ましく、特に加温に際してアンモニアないしは水の蒸発を抑制できる蓋付きの攪拌装置が好ましい。加温方式としては、直接水蒸気を吹込む方法はアルミナ水和物を得釈することになるので、間接加温が適当である。

上述した弱アルカリ性条件下に於ける加温攪拌によつて、本発明は非晶質アルミナ水和物を粒子径80オングストローム以上の擬ペーマイトを主とするアルミナ水和物に転化することができる。弱アルカリ性条件下での加温攪拌が擬ペーマイトの粒子径を成長させる理由は一応次のように考えられる。すなわち、擬ペーマイトが水性媒体中にコロイドで存在する場合にはプラスに荷電し、散拾ないし数百オングストロームの固体的性質を示す水和層に取り囲まれているが、pHを弱アルカリ性に調整することによつて、等電点8.6-10の擬ペーマイトはその電

- 8 -

生成、成長を促進させることができるので好ましい。攪拌に際しての攪拌速度の大小とスラリー濃度の高低は、擬ペーマイトの成長速度とその粒子径とに影響を与え、最終的には、本発明の目的物たる多孔性アルミナの細孔容積を左右する。すなわち、攪拌速度の大きい攪拌を経て製造される多孔性アルミナは一般に細孔容積が大きく、またアルミナ水和物の濃度が高いスラリーは攪拌速度の小さい攪拌でも大細孔容積のアルミナを与える。従つて、本発明に於ては攪拌に際しての最大線速度(v_{\max}/s)をスラリー濃度との関係から次式で示される範囲とすることが適当である。

$$\log v \geq A - B \log C$$

ここでCは攪拌時のスラリーの Al_2O_3 換算の濃度(wt%)を示し、AおよびBは定数で、 $A=3$ 、 $B=1.5$ である。

加温攪拌装置はその目的を達成できるものであれば、如何なる形式のもので本発明の加温攪拌に利用することができる。しかし、アルミ

- 8 -

荷を失い、静電斥力が失われて粒子相互が接近しやすくなる。そして加温により水和膜の厚さが低下し、攪拌によつてその水和膜が破壊されるため、粒子間の結合が促され、粒子が成長するものと説明できるが、推測の域に止めたい。尚、アルミナ水和物が粒子同志の凝集でフロックを形成した場合、フロック相互間の空隙が製品たる多孔性アルミナの孔径を大きくする原因となるが、本発明に於ける攪拌はそうしたフロックの生成を防止する効果を奏するものである。

擬ペーマイトの粒子径が80オングストローム以上に成長したアルミナ水和物は、これを常法通り、乾燥、焼成することによつて、本発明の目的物たる多孔性アルミナを得ることができる。この場合、後述する実施例からも明らかな通り、擬ペーマイトの粒子径が大きくなるに従い10-600オングストロームの細孔が占める細孔容積は増大する。この結果はJ. Moorheadの報告(Journal of catalysis, 10, P-348, 1968参照)、すなわち、ペーマイト粒

- 10 -

子径が増大すると細孔容積が減少するという報告と逆の関係になるが、これは本発明における弱アルカリ性条件下での加温攪拌処理が特異であることを裏付けるものと言えよう。

本発明で得られる多孔性アルミナはその細孔径分布が50オングストロームから800オングストロームに集中して細孔容積も大きいばかりでなく、細孔径分布は大きい方に偏っているという特長を有する。次表は粒子径71オングストロームの擬ベーマイトから得られる多孔性アルミナと、この擬ベーマイトを本発明の方法によつて処理し、粒子径を152オングストロームに成長させた擬ベーマイトから得られる多孔性アルミナの表面積並びに細孔径積算値を市販品活性アルミナと比較して示したものである。

以下余白

項目	参考アルミナ	本発明アルミナ	市販品
擬ベーマイト 粒子径	71 オングストローム	152 オングストローム	—
表面積	257m ² /g	229m ² /g	320m ² /g
細孔径分布 オングストローム	ml/g	ml/g	ml/g
0-20	0.01	0.00	0.01
0-30	0.02	0.02	0.03
0-40	0.05	0.03	0.07
0-50	0.08	0.05	0.12
0-70	0.17	0.09	0.24
0-100	0.22	0.14	0.35
0-150	0.31	0.23	0.45
0-200	0.38	0.33	0.48
0-300	0.45	0.59	0.51
0-400	0.49	0.68	0.52
0-500	0.51	0.72	0.52
0-600	0.52	0.74	0.52
0-70000	0.57	0.78	0.56

- 11 -

- 12 -

本発明の方法によつて製造された多孔性アルミナは触媒担体として、あるいは吸着剤として使われ、性質を有するものであつて、特に炭化水素の無性化、不均化、芳香族化、脱水素化、重合、水素添加などに使用される触媒の担体として利用できる。また本発明の多孔性アルミナに銀Ⅳ族のモリブデン、タングステンと第Ⅵ族のコバルト、ニッケルを沈積せしめることにより、熱裂油の残炭油脱炭用触媒とすることもできる。一般に多孔性アルミナを触媒担体ないしは吸着剤として使用する場合には、タブレット、ペレット、球形などの任意の形状と大きさに通常成型されるが、本発明に於ては擬ベーマイトが粘結剤としての作用を有するため、成型に際して特別な粘結剤を必要としない。また本発明の多孔性アルミナは成型方法によつてその特性が異なることではないので、多孔性アルミナの用途次第で任意の成型方法が採用できるが、固定床に用いる多孔性アルミナを得る場合には、押出成型法でペレット状に押し出し、流動床用の

- 13 -

多孔性アルミナを得る場合には、吸着乾燥機を用いた時のように、乾燥も同時に行なえる方法が望ましい。

以下に本発明の実施例を実施例、比較例と共に示すが、これらの対比からも本発明に係る多孔性アルミナの製造方法とその方法で製造された多孔性アルミナの特異性は明らかとなろう。

実施例 1

イオン交換水798ℓへNa₂O 18gとAl₂O₃ 2.2gを含有するアルミン酸ソーダ水溶液1,275gを加え、攪拌後、50gグルコン酸水溶液を15g加えて60℃に加温した。この液へ55℃に加温した8.4gの硫酸アルミニウム水溶液をpHが7.2になるまで添加し、その所要量は1,960gであつた。中和後1時間放置してから減圧ろ過器へ供給し、0.2gのアノモニヤ水で水洗した。Al₂O₃を3.7g、Na₂Oを1.9g、H₂Oを3.6g含む中和液は洗滌後Na₂OおよびH₂Oの大部分が除去され、Al₂O₃が80.7gとなり、Na₂OとH₂Oはそれぞれ0.002gと0.03

- 14 -

の組成を有するフィルターケーキが852 g得られた。

フィルターケーキは白色の膠状物でその pH は 11.02 であった。その一部を分取して 110℃ で乾燥後、X 線回折図を調べた結果これには振ペーマイトを主成分として非晶質が僅かに含まれていた。そして振ペーマイトの結晶子の大きさ(粒子径)は 77 オングストロームであった。さらに 110℃ で乾燥品の一部を 550℃ のマッフル炉で 2 時間焼成後、BET 法で 600 オングストロームまでの細孔容積を測定した結果 0.55 ml/g であった。この 550℃ 焼成品の X 線回折図は振ペーマイトは見られず、ガンマアルミナの結晶形になっていた。

実験例 2

実験例 1 で得られたフィルターケーキを 60 g 分取し、バスケット型遠心分離器にてさらに脱水した。脱水されたフィルターケーキの Al_2O_3 含有率が 86% になっていた。100 g のスチームジャケット付き及腕型ニーダーへフィルタ

ケーキを投入し、スチームジャケットにスチームを通して加熱攪拌した。ケーキは膨発乾燥されながら 85 乃至 95℃ で熟成され、過度の膨発を防止するために時々イオン交換水の補充が行なわれ、85℃ へ昇温して 30 分後からアルミナ濃度が 40~45% の範囲に保たれた。昇温後、1 時間、2 時間、4 時間、8 時間、10 時間後にニーダーより加圧攪拌されたケーキを取出し、オーガー式押出機で 2 mm の円筒状に押出成型した。押出されたアルミナ成型品は 110℃ で 16 時間乾燥して X 線回折で粒子径を測定した。さらに 550℃ で 3 時間焼成して各種物性を測定した結果は次の通りであった。

以下余白

- 16 -

- 15 -

加温攪拌 時間 (hrs)	1	2	4	5	10
Al_2O_3 濃度 (wt%)	40.8	44.6	43.8	43.4	42.5
110℃, 16 時間乾燥 結晶形	振ペー マイト	振ペー マイト	振ペー マイト	振ペー マイト	振ペー マイト
結晶子径 (Å)	114	125	135	144	164
550℃, 3 時間 焼成 細孔分布, オングストローム ml/g					
0-20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
0-30	0.01	0.01	0.02	0.00	0.02
0-40	0.02	0.02	0.04	0.00	0.03
0-50	0.05	0.04	0.06	0.02	0.05
0-70	0.11	0.09	0.10	0.07	0.08
0-100	0.22	0.18	0.18	0.17	0.15
0-150	0.40	0.37	0.33	0.38	0.22
0-200	0.49	0.50	0.43	0.63	0.34
0-300	0.59	0.59	0.57	0.76	0.66
0-400	0.61	0.62	0.66	0.78	0.79
0-500	0.62	0.63	0.72	0.79	0.83
0-600	0.62	0.64	0.76	0.80	0.86
表面積 (m^2/g)	226	230	221	217	213
平均細孔径 (Å)	110	111	138	148	162
耐圧強度 (kg/5mm)	16	15	7.8	7.2	5.3

- 17 -

実験例 1

スチームジャケットと最大回転速度 210 rev/min の攪拌機の付いた 1,000 l のタンクへ実験例 1 のフィルターケーキを 800 g 投入し、攪拌しながらスチームジャケットへスチームを通して 100℃ に加温した。温度上昇 2 時間後、アルミナ水和物のケーキの一部を採取し、空気乾燥器中で 110℃、16 時間乾燥した。X 線回折の結果、110 オングストロームの振ペーマイトが観察され、これを 550℃ で 3 時間焼成することによって細孔容積が 0.74 ml、表面積が 267 m^2/g のガンマアルミナが得られた。また、5 時間加温攪拌したアルミナ水和物のケーキを同様に乾燥、焼成したところ、その細孔容積は 0.75 ml/g であり、表面積は 260 m^2/g であった。本例で得られた多孔性アルミナの細孔分布は次の通りであった。

- 18 -

細孔径分布	ml/g	ml/g
加温攪拌時間 オングストローム	2HR	5HR
0-20	0.00	0.00
0-30	0.01	0.01
0-40	0.03	0.02
0-50	0.05	0.04
0-70	0.10	0.10
0-100	0.20	0.19
0-150	0.35	0.33
0-200	0.55	0.49
0-300	0.69	0.70
0-400	0.72	0.73
0-500	0.73	0.74
0-600	0.74	0.75

比較例 1

イオン交換水 1550ℓ へ H_2O 1.8% と Al_2O_3 2.2% を含有するアルミン酸ソーダ水溶液 7.5ℓ を加え、55℃ に加温した。この液に 55℃

- 19 -

実施例 2

最大回転速度 1100rpm の双腕型攪拌機を備えた全容積 10ℓ のスチームジャケット付ユーダーへ比較例 1 で得られたフィルターケーキ 8ℓ を入れ、さらに 2.8% アンモニアを 300ml 加えた。スチームをジャケットへ通して間接加熱しながら攪拌濃縮し、3 時間後成型に通ずる可塑性ある凝和物を得た。この凝和物は Al_2O_3 3.4% を含むが、これをオーガー式押出機で 8mm の円筒状に押出成型した。110℃ で乾燥した成型物の X 線回折結果から擬ペーマイトは粒子径 135 オングストロームに成長していることが認められた。この成型物は 550℃ で焼成することによってガンマアルミナとなり、その細孔容積は 0.81 ml/g、表面積は 358 m²/g であった。

実施例 3

比較例 1 で得られたフィルターケーキを気流乾燥機へ供給し、水分が 3.5% になるまで粉末状に乾燥した。乾燥物を実施例 2 で使用したニ

- 21 -

の 6.4% 硫酸アルミニウム水溶液を pH 7.5 になるまで添加したところ、その所要量は 280ℓ であった。調合液の温度は 60℃ であり、1 時間放置熟成した。この調合液はアルミナ水和物を Al_2O_3 として 1.4% 含有しているが、これを減圧ろ過器へ供給して脱水し、 Al_2O_3 として 8.2% になるまで濃縮した。この濃縮液は圧力ノズル型の噴霧乾燥器中で微粉末状に乾燥してからイオン交換水中に再懸濁させ、次いで減圧ろ過器でろ過水洗した。0.2% のアンモニア水で掛水洗滌することによって Al_2O_3 27.5%、 H_2O 0.01%、80% 0.08% のアルミナケーキが得られた。アルミナケーキの一部を分取し、110℃ で乾燥後 X 線回折による結晶形判定を行なった結果、結晶形は擬ペーマイトで、その粒子径は、78 オングストロームであった。これをさらに 550℃ で 3 時間焼成したところ、その細孔容積は 0.62 ml/g で、表面積は 290 m²/g であった。

- 20 -

ューダーへ 3.1ℓ 入れ、さらに 2.8% アンモニア水 1.650ℓ とイオン交換水 4550ℓ とを加えて加熱攪拌した。3 時間 85-95℃ で加熱攪拌後ユーダーから内容物を取り出し、オーガー式押出器で 8mm に押出成型した。押出成型物を 110℃ で 16 時間乾燥後、550℃ で 3 時間焼成した結果、細孔容積が 0.78 ml/g、表面積が 246 m²/g のガンマアルミナペレットが得られた。このアルミナペレットの吸水率は 0.76 ml/g であつて、BET 法で測定した細孔容積と近似し、600 オングストロームより大きな細孔が少ないことを示していた。比較例 1、実施例 2、実施例 3 でそれぞれ得られたアルミナの細孔径分布は次表の通りであつた。

以下余白

- 22 -

	比較例 1	実施例 2	実施例 3
加温撹拌時間 (HR)	0	5	2
オングストローム	ml/g	ml/g	ml/g
0-20	0.00	0.00	0.00
0-30	0.02	0.01	0.00
0-40	0.04	0.02	0.02
0-50	0.07	0.05	0.05
0-70	0.14	0.12	0.12
0-100	0.30	0.25	0.21
0-150	0.53	0.54	0.55
0-200	0.57	0.68	0.47
0-300	0.60	0.78	0.64
0-400	0.61	0.80	0.69
0-500	0.62	0.81	0.71
0-600	0.62	0.81	0.72

比較例 2

イオン交換水 6,400ℓ へ 1,890 ㎏ のアルミン酸ソーダ水溶液 ($\text{Na}_2\text{O} : 15\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 : 22\%$ 含有) を加えて、アルミニウムを Al_2O_3 として 50% 含有する稀薄アルミン酸ソーダ液を 8,290 ㎏ 作

- 23 -

績が $255 \text{ m}^2/\text{g}$ 、10-600 オングストロームの細孔容積が 0.45 ml/g であった。

実施例 4

撹拌機の付いた 10ℓ フラスコへ比較例 2 で得られたアルミナケーキ 6 ㎏ をアンモニア水で pH 12.0 に調整してから加え、撹拌しながらマントルヒーターで加温した。加温撹拌に際してはフラスコの上に還流器を付けて蒸発による濃縮を防止し、95℃ に温度を調節して線速度 60 cm/min で 20 時間撹拌を続けた。冷却後、この加温熟成アルミナケーキを遠心式噴霧乾燥機へ供給し、280℃ の熱風中に噴霧して乾燥した。乾燥された粉末は水分を 25% 含有していた。X 線回折の結果から、この粉末は 125 オングストロームの粒子径を持つ擬ベーマイトであることが確認された。またこの粉末を 550℃ で 3 時間電気炉焼成することによつて表面積 $255 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.75 ml/g 、吸水率 0.82 ml/g のガンマアルミナ粉末が得られた。

- 25 -

成した。次いでこの溶液に 21 ㎏ の 50% グルコン酸水溶液を加えて撹拌後 8.4% の硫酸アルミニウムを pH 2.5 になるまで急速に加えたところ、その添加量は 8,350 ㎏ であった。調合液の温度は 23℃ で、白色のスラリー状を呈していた。撹拌を止めて 16 時間放置熟成したところ、熟成液は略白色に変化し、分散物の一部は凝集して僅かに沈降していた。熟成液を撹拌で均質化後、減圧ろ過器へ送り、0.2% のアンモニア水で掛水洗滌した。アルミナ水和物のケーキはろ過し易く、掛水の量は供給液量の約 4 倍量であった。こうした操作により Al_2O_3 濃度が 7.7% で、不純分の Na_2O が 0.001%、 SiO_2 が 0.00% のアルミナケーキが 6,450 ㎏ 得られた。このアルミナケーキの一部を分取して 110℃ で乾燥した結果、非晶質アルミナ水和物が大部分で、63 オングストロームの擬ベーマイトも混入した乾燥アルミナ水和物を得た。この乾燥物はさらに 550℃ で 3 時間焼成することによりガンマアルミナになり、このガンマアルミナは表面

- 24 -

比較例 3

実施例 4 と同じフラスコにアンモニア水で pH を 12.0 にした同量のアルミナケーキを加え、撹拌機を止めた状態で 90~95℃ に 20 時間加温熟成した。この加温熟成したアルミナケーキを実施例 4 と同様な操作で噴霧乾燥し、得られた粉末の X 線回折結果から、この粉末は 75 オングストロームの粒子径をもつ擬ベーマイトであることが確かめられた。そしてこの粉末を 550℃ で 3 時間電気炉焼成したところ、表面積 $260 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積 0.55 ml/g 、吸水率 0.59 ml/g のガンマアルミナ粉末が得られた。比較例 2、実施例 4 および比較例 3 でそれぞれ得られたアルミナの細孔径分布を表示すると次の通りであった。

- 26 -

	比較例2	実施例4	比較例3
加熱撈拌時間(HR)	0	20	20(撈拌なし)
オングストローム			
0-20	0.00	0.00	0.00
0-30	0.02	0.01	0.01
0-40	0.04	0.02	0.05
0-50	0.08	0.05	0.11
0-70	0.19	0.11	0.22
0-100	0.31	0.21	0.35
0-150	0.41	0.37	0.46
0-200	0.44	0.53	0.49
0-300	0.46	0.71	0.51
0-400	0.47	0.75	0.52
0-500	0.48	0.77	0.53
0-600	0.48	0.78	0.53

実施例5～11

80ℓのスチームジャケット付タンクへ比較例2で得られたアルミナケーキの35gをアンモニア水でpH11.9に調整してから添加し、撈速度250rpmで撈拌しながら加熱した。タンク上部には蓋を付設し蓋には凝縮器を付けて

- 27 -

凝縮した水蒸気及びアンモニア蒸気を凝結器を循環させた。95℃に温度を保ち、20時間撈拌を続行した。加熱熟成したアルミナケーキは冷却後遠心式噴霧乾燥機へ供給し、入口熱風温度280℃で噴霧乾燥した。乾燥された粉末は水分を2.6%含み、X線回折の結果から、160オングストロームの粒子径をもつ擬ベーマイトであることが認められた。この粉末を550℃で3時間焼成することによつて表面積242m²/g、細孔容積0.85ml/g、吸水率0.92ml/gのガンマアルミナ粉末が得られた。

同様な操作でpHと温度と加熱時間を変えることにより次表のような結果を得た。

以下余白

- 28 -

実施例	5	6	7	8	9	10	11
pH	11.9	9.4	8.6	7.5	11.0	11.0	10.9
温度(℃)	95	95	95	95	65	80	95
時間(HR)	20	20	20	20	20	20	4
擬ベーマイト径(Å)	160	118	85	69	89	95	105
表面積(m ² /g)	242	230	238	253	261	240	228
細孔分布(ml/g)							
オングストローム							
0-20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0-30	0.00	0.01	0.02	0.02	0.01	0.00	0.00
0-40	0.02	0.02	0.04	0.04	0.03	0.02	0.02
0-50	0.04	0.04	0.07	0.08	0.06	0.05	0.04
0-70	0.10	0.09	0.12	0.16	0.13	0.11	0.09
0-100	0.19	0.18	0.19	0.25	0.23	0.20	0.19
0-150	0.39	0.37	0.31	0.35	0.37	0.41	0.38
0-200	0.54	0.52	0.39	0.42	0.50	0.55	0.52
0-300	0.71	0.64	0.53	0.50	0.59	0.65	0.67
0-400	0.79	0.67	0.57	0.52	0.61	0.68	0.71
0-500	0.83	0.69	0.58	0.53	0.62	0.69	0.72
0-600	0.85	0.70	0.61	0.54	0.63	0.70	0.72

特許出願人 触媒化成工業株式会社

代理人 弁理士 月 村 茂 外1名

- 29 -

5. 添付書類の目録

- (1) 明細書 1通
(2) 図面 1通
(3) 願書副本 1通
(4) 委任状 1通
(5)



6. 前記以外の代理人発明者および特許出願人

(1) 代理人

東京都千代田区麹町4丁目5番地(〒102)

(7147) 弁理士 佐 田 守 雄

電話東京(263)386



(2) 発明者

福岡県北九州市若松区大字二島1502

山 中 治 昭

福岡県北九州市若松区大谷町1-2

有 馬 悠 策

- 528 -